

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 251 904 A3

4(51) G 21 F 1/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21), WP G 21 F / 230 205 6 (22) 21.05.81 (45) 02.12.87

- (71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD
(72) Bübler, Konrad, Dr. Dipl.-Chem.; Koinzer, Jürgen-Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Wurbs, Adolf, Dr. Dipl.-Chem.; Deraulla, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Glem, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Grahlert, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Langbein, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Gruber, Klaus, Dipl.-Chem.; Keil, Martin, Dr. Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, Leuna 3, 4220, DD

(54) Strahlenresistente wärmebeständige Formteile

(57) Strahlenresistente wärmebeständige Formteile für den Einsatz in der Medizin-, Kern-, Strahlen- und Raumfahrttechnik mit dem Ziel, Formteile mit verbesserter Strahlenresistenz und Wärmebeständigkeit zu entwickeln und dafür einen geeigneten Werkstoff zu finden. Die Aufgabe wurde durch Formteile aus Norbornen-Ethylen-Copolymeren gelöst, die einer Grenzbestrahlungsdosis von 15 MGy bei einer Betriebstemperatur von 373 K ausgesetzt werden können, ohne daß die Festigkeitswerte absinken. Einsatzgebiete in der Medizintechnik sind medizinische Instrumente, Behälter- und Apparateiteile. In der Kern- und Strahlentechnik werden die Formteile aus Norbornen-Ethylen-Copolymeren für Gehäuseteile, für BMSR-Einrichtungen und für Verkleidungen eingesetzt.

4 Seiten

ISSN 0433-6461

-1- 251 904

Erfindungsanspruch:

Strahlenresistente wärmebeständige Formteile, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteile aus Norbornen-Ethylen-Copolymeren bestehen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft strahlenresistente wärmebeständige Formteile für den Einsatz in der Medizin-, Kern-, Strahlen- und Raumfahrttechnik.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Strahlensterilisation medizinischer Instrumente gewinnt gegenüber der Hitzesterilisation und der chemischen Sterilisation zunehmend an Bedeutung, da die Sterilisation in einer verschlossenen Plastbeutelverpackung erfolgen kann. In der Verpackung bleiben die Instrumente nahezu unbegrenzt steril. Als Sterilisationsdosis hat sich international 25 kGy durchgesetzt (W. Stolz, „Strahlensterilisation“, J. Barth Verlag, Leipzig, 1972).

Voraussetzung für eine mehrmalige Verwendung und Strahlensterilisation eines medizinischen Instrumentes bildet die Strahlenresistenz des eingesetzten Werkstoffes. Das heißt, die Werkstoffeigenschaften müssen in einem breiten Dosisbereich nahezu konstant bleiben.

Werden Plastwerkstoffe unter dem Einfluß ionisierender Strahlung (Gamma-, Beta-, Neutronen- und Röntgenstrahlung) in der Strahlentechnik und Kerntechnik eingesetzt, so sollen die Werkstoffeigenschaften in einem möglichst breiten Dosisbereich nahezu konstant bleiben. Führt die ionisierende Strahlung zur Kettenbspaltung des Polymeren, so ist dies mit einem Abfall der Werkstoffeigenschaften verbunden. Erfolgt durch die ionisierende Strahlung eine Vernetzung des Polymeren, so bleiben die Werkstoffeigenschaften in einem breiten Dosisbereich nahezu konstant. Es ist bekannt, daß Polymere mit quartären C-Atomen in der Kette wie Polytetrafluorethylen, Polymethylmethacrylat und Polyvinylidenfluorid unter ionisierender Strahlung einen raschen Aufbau unterliegen und daher für die Medizin-, Kern- und Strahlentechnik ungeeignet sind.

Polymer mit sekundären und tertiären C-Atomen in der Kette wie Polyethylen, Polyamide, Polyvinylchlorid und Polystyren vermetzen unter Einwirkung von ionisierender Strahlung, die Werkstoffeigenschaften bleiben in einem begrenzten Dosisbereich konstant (A. Henglein, „Einführung in die Strahlenchemie“, Akademie-Verlag Berlin, 1969).

Weiterhin ist bekannt, daß für einen Einsatz in der Strahlen- und Kerntechnik Polystyren bis zu einer Grenzdosis von 10 MGy, Polyamid bis zu einer Grenzdosis von 6 MGy und Polyethylen (hoher Dichte) bis zu einer Grenzdosis von 1 MGy geeignet sind, wenn ihr Einsatz unterhalb von 348 K erfolgt (Perkins, „Use of Plastics in nuclear Radiation“, Nuclear Engn. 17 [1971], 247 bis 280).

Für den Einsatz oberhalb von 348 K sind als Elektro- und Elektronikauteile in der Strahlen- und Kerntechnik die Spezialplaste Polymid, Polyamidimid und aromatische Polyamide bis zu einer Bestrahlungsdosis von ca. 10 MGy die geeigneten Plastwerkstoffe (K. Bühler, „Spezialplaste“, Akademie-Verlag Berlin, 1978).

Die bekannten, unter dem Einfluß ionisierender Strahlung vernetzenden Plastkonstruktionswerkstoffe wie Polystyren und Polyamid können unter dem Einfluß von Gammabestrahlung bis ca. 10 MGy eingesetzt werden. Der Nachteil besteht jedoch darin, daß die Einsatztemperatur auf maximal 348 K begrenzt ist.

Der Einsatz von Spezialplasten wie Polymiden und aromatischen Polyamiden ist durch den hohen Preis und die schwierige thermoplastische Verarbeitbarkeit begrenzt.

Für den Einsatz von Plastwerkstoffen unter Einwirkung von Orbitalestrahlung in der Raumfahrt gelten die gleichen Kriterien wie in der Strahlen- und Kerntechnik.

Weiterhin ist bekannt, daß die Grenzbelastbarkeit für den Einsatz in der Medizintechnik bei Polyethylen 1 MGy, Polypropylen 30 kGy, Polystyren 6 MGy, Polyvinylchlorid 100 kGy und Polyamid 6-80 kGy beträgt. Bei Polymethylmethacrylat und bei Polytetrafluorethylen-Formmassen führt bereits eine einmalige Sterilisation mit 25 kGy zu einem starken Abfall der Werkstoffeigenschaften, so daß diese Plaste für strahlensterilisierbare medizinische Geräte nicht einsetzbar sind (Van de Voorde, Effects of radiation on materials and compounds, CERN 75-5 Feb. 1970).

In der Medizintechnik werden für die Herstellung von strahlensterilisierbaren Injektionspritzen weitgehend Polyethylen, Polystyren und Polypropylen eingesetzt.

Polystyren, Polyamid und Polypropylen sind geeignete Plastwerkstoffe für Kanülen, Skalpelle, Sonden, Teile von Infusionsbestäcken, Flaschen und Behälter. Der Nachteil dieser bekannten strahlensterilisierbaren Plastwerkstoffe besteht beim Polyamid und Polypropylen in der relativ geringen Strahlenresistenz bei wiederholter Strahlensterilisation. Polyethylen besitzt für eine Reihe von Anwendungen eine zu geringe Steifigkeit.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Formteile mit verbesserten Strahlenresistenz und Wärmebeständigkeit für den Einsatz in der Medizin-, Kern-, Strahlen- und Raumfahrttechnik zu entwickeln.

-2- 251 904

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für Formteile in der Medizin-, Kern-, Strahlen- und Raumfahrttechnik einen geeigneten Werkstoff zu finden. Diese Aufgabe wird durch strahlenresistente wärmebeständige Formteile gelöst, wobei erfindungsgemäß die Formteile aus Norbornen-Ethylen-Copolymeren bestehen. Dabei können überraschenderweise diese Formteile bis zu einer Grenzbestrahlungsdosis von 15 MGy bei einer Betriebstemperatur bis 373 K eingesetzt werden. In der Medizintechnik sind bei Injektionspritzen, Kanülen, Skalpellklingen, Sonden, Teile von Infusionsbestecken, Geräteteile, Flaschen und Behälter mehr als 200 Strahlensterilisationen möglich, ehe ein Abfall der Gebrauchswerteigenschaften eintritt. Demgegenüber lassen Formteile aus Polyethylen nur eine 40malige Sterilisation, Formteile aus Polyamid-6 eine dreimalige Sterilisation und Formteile aus Polypolypropylen nur eine einmalige Sterilisation zu. Der Einsatz von Norbornen-Ethylen-Copolymeren bewirkt in der Kern- und Strahlentechnik, daß daraus hergestellte Formteile bei höheren Betriebstemperaturen und Strahlenbelastungen eingesetzt werden können.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Konservenbehälter werden durch Spritzgießen von Copolymeren aus Norbornen und Ethen hergestellt. Die Strahlensterilisation der verschlossenen Konserven mit 50 kGy macht diese nahezu unbegrenzt haltbar. Bei der Strahlensterilisation bleibt Nährwert und das appetitliche Aussehen des Lebensmittels erhalten. Die Sterilisationsdosis und eine nachträgliche thermische Belastung bis 373 K in Katastrophenfällen führen zu keiner Schädigung des Konservenbehälters.

Beispiel 2

Sichtscheiben für Kontrollinstrumente, deren Skala und Anzeige mit Leuchtfarbe belegt sind, werden aus Copolymeren aus Norbornen und Ethen durch Spritzgießen hergestellt. Die Strahlenexposition durch die Leuchtfarbe und eine Temperaturbelastung bis 373 K in Havariefällen führt zu keiner Rißbildung und Trübung der Sichtscheibe.

Beispiel 3

Ein Copolymer aus Norbornen und Ethen wird bei 533 K zu Prüfstäben verspritzt. Die Exposition unter Kernstrahlung wird durch Gammabestrahlung in Luft bei einer Dosisleistung von 10 kGy/h simuliert. Nach einer Bestrahlungsdosis von 10 MGy beträgt die Zugfestigkeit 62 N/mm^2 , der E-Modul 4100 N/mm^2 , die Dehnung 3% und die Kerbschlagfestigkeit $1,2 \text{ kJ/m}^2$. Die entsprechenden Werte des Ausgangsmaterials betragen 60 N/mm^2 , 4000 N/mm^2 , 4% und $1,2 \text{ kJ/m}^2$.

Beispiel 4

Norbornen-Ethylen-Copolymeren mit einer Vicat-Temperatur von 408 K werden zu Teilen von Injektionspritzen (Kolben, Zylinder, Überwurfmutter) verspritzt.

Nach 200 Sterilisationen mit 25 kGy tritt kein Abfall der Gebrauchswerteigenschaften der Injektionspritzen ein.

Beispiel 5

Die Sonde eines elektronischen Überwachungsgerätes, das bei komplizierten Operationen direkt an die Blutbahn eingebracht wird, ist in ein Norbornen-Ethylen-Copolymer-Spritzgießteil eingekapselt. Die Inaktivierung bakterieller Pyrogene erfolgt durch Gammabestrahlung mit einer Dosis von 1 MGy. Die Sonde ist nach 4 Pyrogen-Inaktivierungen durch Gammabestrahlung voll funktionstüchtig.

6

Beispiel 6

Oxygenatoren für Herz-Lungen-Maschinen werden durch Spritzguß aus Norbornen-Ethylen-Copolymerisat gemäß Beispiel 4 hergestellt. Nach 150 Sterilisationen mit einer Gammabestrahlungsdosis von 25 kGy ist der Oxygenator noch voll funktionstüchtig.

Beispiel 7

Prüfstäbe aus Norbornen-Ethylen-Copolymerisat gemäß Beispiel 4 werden einer Dosisleistung von 10 kGy/h ausgesetzt. Nach einer Bestrahlungsdosis von 6 MGy tritt noch keine Verfärbung des Materials ein. Die Zugfestigkeit beträgt 65 N/mm^2 , der E-Modul $3,3 \text{ kN/mm}^2$, die Dehnung 4% und die Kerbschlagzähigkeit $1,3 \text{ kJ/m}^2$. Die entsprechenden Werte des Ausgangsmaterials betragen 60 N/mm^2 , $3,2 \text{ kN/mm}^2$, 4% und $1,2 \text{ kJ/m}^2$.

Beispiel 8

Kassetten für Röntgenplattenfilme werden im Spritzgußverfahren aus Norbornen-Ethylen-Copolymerisat hergestellt. Nach einem Einsatz von 5 Jahren ist kein Verschleiß durch die Exposition gegenüber harter Röntgenstrahlung feststellbar.

Beispiel 9

Die Wände einer „Heißen Zelle“ für kernchemische Untersuchungen werden mit 4 mm dicken Norbornen-Ethylen-Copolymer-Platten ausgekleidet. Nach einer kumulativen Strahlenbelastung mit 10 MGy zeigen die Platten eine leichte Verfärbung, aber keinerlei Rißbildung.

Beispiel 10

Die Sichtscheibe für die Stellanzeige sowie Stößel und Getriebeteile des Rollenzählwerkes eines Stellmotors für den Kernreaktor-Kühlkreislauf werden aus Norbornen-Ethylen-Copolymerisat gefertigt. Nach einer kumulativen Strahlenbelastung von 4 MGy und einer Betriebstemperatur von 333 K bis 373 K zeigt die Sichtscheibe keinerlei Verfärbung, das Rollenzählwerk ist voll funktionstüchtig.

-3- 251 804

Beispiel 11

Kapselung, Verschraubung und Stiel einer kugelförmigen Ionisationskammer für die Messung hoher Gammabestrahlungsdosisleistungen werden aus Norbornen-Ethylen-Copolymerisat durch Spritzgießen gefertigt. Nach 2500 Betriebsstunden bei Betriebstemperaturen bis 373 K ist die Ionisationskammer voll funktionstüchtig und zeigt keine Rißbildung.

Beispiel 12

Norbornen-Ethylen-Copolymerisat mit einer Vicat-Temperatur von 408 K wird bei 533 K zu Prüfstäben verspritzt und in Luft einer Gammabestrahlung mit einer Dosisleistung von 10 kGy/h ausgesetzt. Nach einer Bestrahlungsdosis von 10 MGy beträgt die Zugfestigkeit 62 N/mm^2 , der E-Modul $3,2 \text{ kN/mm}^2$, die Dehnung 3% und die Kerbschlagzähigkeit $1,2 \text{ kJ/m}^2$. Die entsprechenden Werte des Ausgangsmaterials betragen 60 N/mm^2 , $3,2 \text{ kN/mm}^2$, 4% und $1,2 \text{ kJ/m}^2$.

Beispiel 13

Norbornen-Ethylen-Copolymerisat gemäß Beispiel 12 wird bei 543 K zu Bauteilen von Schaltrelais verspritzt. Nach einer Exposition mit 12 MGy Gammabestrahlung bei 373 K (Dosisleistung 10 kGy/h) zeigten die Bauteile keinerlei Schäden.